

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(17) Veröffentlichungsnummer:

0 085 305  
A1

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83100157.3

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 08 F 2/50  
G 03 C 1/68

(22) Anmeldetag: 11.01.83

05 45 47394

(30) Priorität: 30.01.82 DE 3203096

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.08.83 Patentblatt 83/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung  
Frankfurter Strasse 250  
D-6100 Darmstadt(DE)

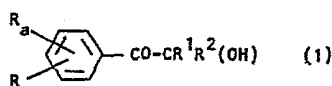
(72) Erfinder: Herz, Claus P., Dr.  
Berghalde 20  
D-6900 Heidelberg 1(DE)

(72) Erfinder: Ohngemach, Jörg, Dr.  
Taubenstrasse 6  
D-6107 Reinheim 5(DE)

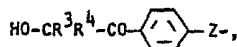
(72) Erfinder: Stahlecker, Otto  
Frankfurter Landstrasse 35  
D-6100 Darmstadt(DE)

(54) Verwendung von Hydroxyalkylphenonen als Initiatoren für die Strahlungshärtung wässriger Prepolymerdispersionen.

(57) Hydroxyalkylphenone der allgemeinen Formel I



R Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder



worin

R<sup>a</sup> Wasserstoff, Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> (a) jeweils Alkyl mit bis zu 14, zusammen 4 bis 16 C-Atomen oder gemeinsam Alkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, falls R Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,

(b) jeweils Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder gemeinsam Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen, falls R Alkyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder



R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder gemeinsam Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen und Z -CO-, -CH<sub>2</sub>-, -O- oder -S- bedeuten,

sind als Initiatoren für die Strahlungshärtung wässriger Prepolymerdispersionen geeignet. Sie zeigen eine gute Stabilität in wässrigen Systemen sowie bei der Entfernung des Wassers aus diesen Systemen und eine beträchtlich gesteigerte Reaktivität in ihrem Vermögen, die Härtung wässriger strahlungshärtbarer Systeme zu initiieren.

EP 0 085 305 A1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Hydroxyalkylphenonen als Initiatoren für die Strahlungshärtung wässriger Prepolymerdispersionen.

5 Photochemisch initiierte Polymerisationsreaktionen haben in der Technik große Bedeutung erlangt, insbesondere wenn es um eine schnelle Härtung von dünnen Schichten geht, wie z.B. bei der Härtung von Lack- und Harzüberschichten auf Papier, Metall und Kunststoff. Dabei zeichnet sich die Strahlungshärtung in Gegenwart von Photoinitiatoren gegenüber konventionellen Methoden zum Härten von Beschichtungen durch Rohstoff- und Energieersparnis, geringe thermische Belastung des Untergrundes und insbesondere eine hohe Härtungsgeschwindigkeit aus. Als umweltfreundliche Beschichtungsmittel haben zudem in neuerer Zeit wässrige, von flüchtigen Bestandteilen freie Systeme an Interesse gewonnen, insbesondere weil damit eine Verschmutzung der Umwelt durch organische Lösungsmittel und Monomere vermieden oder zumindest verringert, die Feuergefährlichkeit im Umgang mit Beschichtungs-, Imprägnierungs- und Klebstoffzubereitungen gemindert sowie die hohen Kosten für organische Lösungsmittel eingespart werden können.

25 Solche wässrigen Beschichtungsmittel stellen jedoch besondere Anforderungen an den verwendeten Photoinitiator, insbesondere an die Löslichkeit des Initiators in der Reaktionsmischung, die Dunkellagerstabilität des mit dem Initiator versetzten Reaktionssystems, die chemische Stabilität des Initiators in wässrigen Systemen und sein Verhalten bei der Entfernung des Wassers aus diesen wässrigen Systemen sowie vor allem an seine Reaktivität, 30 die die Geschwindigkeit der Härtung bestimmt.

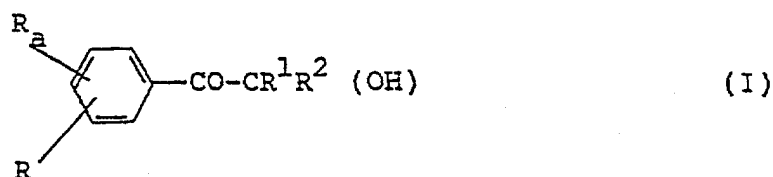
Als Photoinitiatoren, die sich zur Verwendung in strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen eignen, sind bisher hauptsächlich Benzophenon-Derivate, Benzoin-ether, Benzilmonoketale, Anthrachinone, Thioxanthone  
5 bzw. deren Derivate sowie andere aromatische Ketone genannt worden. Diesen Photoinitiatoren haften jedoch eine Reihe von Nachteilen an. Hierzu gehören u.a. unzureichende Löslichkeit in den wäßrigen Prepolymersystemen, zu geringe Stabilität der mit diesen Initiatoren versetzten strahlungshärtbaren Systeme, Vergilbung der gehärteten Polymerisate durch Reste des Initiators oder daraus  
10 während der photochemischen Reaktion entstandene Zerfallsprodukte. Insbesondere besitzen diese Photoinitiatoren jedoch eine unzureichende Reaktivität bei der Strahlungshärtung dieser speziellen Systeme, was relativ lange  
15 Härtingszeiten erforderlich macht.

Weiterhin wurde auch bereits 1-Phenyl-2-hydroxy-2-methylpropanon-(1) aus der Gruppe der Hydroxyalkylphenone als Photoinitiator für spezielle strahlungshärtbare wäßrige  
20 Prepolymersysteme (vgl. EP-OS 33 896) empfohlen. Diese Verbindung, die sich als Initiator in nicht-wäßrigen photopolymerisierbaren Systemen besonders bewährt hat und gegenüber anderen Initiatoren bedeutende Vorteile, wie gute Einarbeitbarkeit in die photopolymerisierbaren  
25 Systeme, gute Dunkellager- sowie chemische Stabilität und eine gesteigerte photoinitiierende Wirksamkeit besitzt, zeigt jedoch bei der Strahlungshärtung wäßriger Beschichtungsmittel Nachteile. So muß sie in wäßrigen Systemen in relativ hohen Mengen, insbesondere bei der  
30 Härtung von dünnen Schichten, eingesetzt werden und weist zudem in diesen speziellen strahlungshärtbaren Prepolymersystemen nur eine ungenügende Reaktivität bei der Initiierung der Strahlungshärtung auf, was relativ  
35 lange Härtingszeiten erforderlich macht und zu einer nicht optimalen Ausnutzung der industriellen Bestrahlungsanlagen führt.


Es bestand daher die Aufgabe, Initiatoren für die Strahlungshärtung wäßriger Prepolymerdispersionen zu finden, die physiologisch unbedenklich sind, in die wäßrigen Systeme gut einarbeitbar sind, in diesen eine möglichst hohe Löslichkeit sowie chemische Stabilität aufweisen, die im Gemisch mit den anderen Reaktionspartnern eine ausreichende Dunkellagerstabilität besitzen, die selbst oder durch ihre Folgeprodukte keine Vergilbung der Reaktionsprodukte verursachen, die bei den mit ihnen erhaltenen Beschichtungen eine wesentlich geringere Oberflächenklebrigkeit verursachen und die dabei eine größtmögliche Reaktivität in ihrem Vermögen, die Härtung solcher strahlungshärtbarer Systeme zu initiieren, zeigen und bereits in geringen Einsatzkonzentrationen wirksam sind.

Es wurde gefunden, daß Hydroxyalkylphenone der nachstehenden Formel I sich als Initiatoren für die Strahlungshärtung wäßriger Prepolymerdispersionen eignen. Diese Verbindungen besitzen die geschilderten Nachteile nicht oder in wesentlich geringerem Maße als die bisher bei der Strahlungshärtung von wäßrigen Systemen verwendeten Initiatoren. Sie zeigen insbesondere eine gute Stabilität in wäßrigen Systemen sowie bei der Entfernung des Wassers aus diesen Systemen und eine beträchtlich gesteigerte Reaktivität in ihrem Vermögen, die Härtung wäßriger strahlungshärtbarer Systeme zu initiieren.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Hydroxyalkylphenonen der allgemeinen Formel I




worin

R Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen,  
Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $\text{HO-CR}^3\text{R}^4\text{-CO-}$  $\text{-Z-}$ ,

$\text{R}_a$  Wasserstoff, Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

5  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  a) jeweils Alkyl mit bis zu 14, zusammen 4  
bis 16 C-Atomen oder gemeinsam Alkylen mit  
4 bis 8 C-Atomen, falls R Wasserstoff,  
Halogen, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder  
Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,

10 b) jeweils Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder  
gemeinsam Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen,  
falls R Alkyl mit 3 bis 18 C-Atomen  
oder  $\text{HO-CR}^3\text{R}^4\text{-CO-}$  $\text{-Z-}$  bedeutet,

15  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder  
gemeinsam Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen und

Z  $\text{-CO-}$ ,  $\text{-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-O-}$  oder  $\text{-S-}$

bedeuten,

20 als Initiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch  
ungesättigter Verbindungen, die dadurch gekennzeichnet  
ist, daß die Initiatoren vor der Photopolymerisation in  
wäßrige Prepolymerdispersionen eingearbeitet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur  
Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten  
Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

die Initiatoren der vorstehenden allgemeinen Formel I in wäßrige Prepolymerdispersionen einarbeitet und nach Entfernung des Wassers die Polymerisation auslöst.

Die Hydroxyalkylphenone der allgemeinen Formel I,  
 5 Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Initiatoren für die Photopolymerisation ungesättigter Verbindungen sind bereits aus der DE-OS 27 22 264, der EP-OS 3002 sowie der DE-OS 30 08 411 bekannt. Auf ihre besondere Eignung zur Initiierung der Strahlungshärtung  
 10 wäßriger Prepolymerdispersionen jedoch finden sich hier keinerlei Hinweise. Insbesondere konnte diesen Druckschriften nicht entnommen werden, daß aus der Fülle der dort genannten Verbindungen gerade die speziellen Hydroxyalkylphenone der allgemeinen Formel I so  
 15 besonders vorteilhafte Eigenschaften bei einer Verwendung in wäßrigen Systemen aufweisen.

In der allgemeinen Formel I bedeutet R, falls  $R^1$  und  $R^2$  jeweils für Alkyl mit bis zu 14, zusammen 4 bis 16 C-Atomen oder gemeinsam für Alkylen mit 4 bis 8 C-Atomen  
 20 stehen, Wasserstoff, Halogen, unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen; vorzugsweise bedeutet R Wasserstoff, Chlor, Methyl, Ethyl, i-Propyl, tert. Butyl, Methoxy. Falls  $R^1$  und  $R^2$  jeweils Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder  
 25 gemeinsam Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen bedeuten, steht R für unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder  $HO-CR^3R^4-CO-C_6H_4-Z-$ . Bevorzugt bedeutet R hierbei i-Propyl, tert. Butyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl oder den  
 30 Rest  $HO-CR^3R^4-CO-C_6H_4-Z-$ . R befindet sich vorzugsweise in 4-Stellung.

$R_a$  bedeutet Wasserstoff, Halogen oder unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise Wasserstoff, Chlor oder Methyl. Der Substituent steht in der Regel in 2- oder 3-Stellung.

- 5 Falls R für Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen steht, bedeuten  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 14, zusammen 4 bis 16 C-Atomen oder gemeinsam unverzweigtes oder verzweigtes Alkylen mit 4 bis 8 C-Atomen.
- 10 Bevorzugt sind unverzweigte Alkylreste wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl. Die beiden Alkylreste  $R^1$  und  $R^2$  haben zusammen vorzugsweise 6 bis 10 C-Atome. Wenn  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam Alkylen mit 4 bis 8 C-Atomen bedeuten, so ist Butylen, Pentylen oder Hexylen bevorzugt.
- 15

- Falls R für Alkyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder  $HO-CR^3R^4-CO-\text{C}_6\text{H}_4-Z$  steht, bedeuten  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder gemeinsam unverzweigtes oder verzweigtes Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen. Bevorzugt sind unverzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, insbesondere Methyl. Die beiden Reste  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise gleich. Wenn  $R^1$  und  $R^2$  gemeinsam Alkylen bedeuten, so bilden sie zusammen mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, vorzugsweise einen Cyclopropan-, Cyclobutan-, Cyclopentan-, Cyclohexan- oder Cycloheptanring.
- 20
- 25

- $R^3$  und  $R^4$  bedeuten jeweils unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder gemeinsam unverzweigtes oder verzweigtes Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen. Dabei sind die im vorstehenden Abschnitt für  $R^1$  und  $R^2$  genann-
- 30

ten bevorzugten Reste auch bei  $R^3$  und  $R^4$  bevorzugt. Insbesondere sind solche Verbindungen bevorzugt, in denen der Rest  $HO-CR^3R^4-CO-$  gleich dem Rest  $HO-CR^1R^2-CO-$  ist.

5 Z bedeutet  $-CO-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-O-$  oder  $-S-$ , wobei  $-CO-$  und  $-CH_2-$  bevorzugt sind.

Dementsprechend werden erfindungsgemäß besonders diejenigen Verbindungen der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen mindestens einer der Reste  $R$ ,  $R_a$ ,  $R^1$  bis  $R^4$  und Z eine der vorstehend genannten bevorzugten Bedeutung  
10 hat. Beispiele für besonders bevorzugte erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen der allgemeinen Formel I sind folgende:

- 1-Phenyl-2-hydroxy-2,3-dimethyl-butanon-(1)
- 1-Phenyl-2-hydroxy-2,3,3-trimethyl-butanon-(1)
- 15 1-Phenyl-2-hydroxy-2-ethyl-3,3-dimethyl-butanon-(1)
- 1-Phenyl-2-hydroxy-2-methyl-hexanon-(1)
- 1-Phenyl-2-hydroxy-2-ethyl-hexanon-(1)
- 1-Phenyl-2-hydroxy-2-methyl-heptanon-(1)
- 1-Phenyl-2-hydroxy-2-ethyl-heptanon-(1)
- 20 1-Phenyl-2-hydroxy-2-butyl-hexanon-(1)
- 1-Phenyl-2-hydroxy-2-ethyl-decanon-(1)
- 1-Benzoyl-cyclopropanol
- 1-Benzoyl-cyclopentanol
- 1-Benzoyl-cyclohexanol
- 25 1-Benzoyl-cycloheptanol
- 1-(4'-Chlorphenyl)-2-hydroxy-2-ethyl-hexanon-(1)
- 1-(4'-Methylphenyl)-2-hydroxy-2-ethyl-hexanon-(1)
- 1-(3',4'-Dimethylphenyl)-2-hydroxy-2-ethyl-hexanon-(1)
- 1-(4'-i-Propylphenyl)-2-hydroxy-2-ethyl-hexanon-(1)
- 30 1-(4'-tert. Butylphenyl)-2-hydroxy-2-ethyl-hexanon-(1)
- 1-(4'-Hexylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1)



1-(4'-Octylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1)  
 1-(4'-Decylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1)  
 1-(4'-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1)  
 1-(4'-Hexadecylphenyl)-2-hydroxy-2-methyl-propanon-(1)  
 5 1-(4'-(2-Ethylhexyl)-phenyl)-2-hydroxy-2-methyl-  
 propanon-(1)  
 4,4'-Bis-(2-hydroxy-2-methyl-propanoyl)-benzophenon  
 4,4'-Bis-(2-hydroxy-2-ethyl-butanoyl)-benzophenon  
 4,4'-Bis-(1-hydroxy-cyclopentyl-carbonyl)-benzophenon  
 10 4,4'-Bis-(1-hydroxy-cyclohexyl-carbonyl)-benzophenon  
 4,4'-Bis-(2-hydroxy-2-methyl-propanoyl)-diphenylmethan  
 4,4'-Bis-(2-hydroxy-2-methyl-propanoyl)-diphenyloxid  
 4,4'-Bis-(2-hydroxy-2-methyl-propanoyl)-diphenylsulfid

15 Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen  
 Formel I ist aus der DE-OS 27 22 264, der EP-OS 3002  
 sowie der DE-OS 30 08 411 bekannt. Vorzugsweise ar-  
 beitet man nach den dort als bevorzugt genannten  
 Herstellungsverfahren.

20 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I eignen sich er-  
 findungsgemäß als Initiatoren für die Strahlungshärtung  
 wäßriger Prepolymerdispersionen. Diese Verwendung erfolgt  
 in an sich üblicher Weise. Die Hydroxyalkylphenone der  
 allgemeinen Formel I werden den strahlungshärtbaren  
 wäßrigen Systemen in der Regel in Mengen von 0,1 bis  
 25 20 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf  
 polymerisierbare Anteile, zugesetzt. Dieser Zusatz ge-  
 schieht in der Regel durch einfaches Lösen und Ein-  
 rühren, da die meisten der zu härtenden Systeme und  
 der erfindungsgemäßen Initiatoren flüssig oder zu-  
 mindest gut löslich sind. Es ist aber auch möglich,  
 30 den Initiator bereits während der Herstellung der  
 strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersion ein-  
 zuarbeiten.

Unter einer strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersion, die in vielen Variationen im Handel erhältlich sind, wird eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren sowie gegebenenfalls weiteren bekannten und üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen verstanden. In diesen Systemen liegt das Wasser in der Regel in einer Konzentration von 5 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.% vor. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist dementsprechend in Mengen von 95 bis 20, vorzugsweise 70 bis 40 Gew.% darin enthalten, wobei die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100 ist und Hilfs- und Zusatzstoffe in je nach Verwendungszweck unterschiedlichen Mengen noch hinzukommen können.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten, filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wäßrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiierbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere. Dabei spielen auch die speziellen Anwendungszwecke eine Rolle. Diese Prepolymeren weisen in der Regel einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen sowie ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 400, in der Regel von 500 bis 10000 auf. Für spezielle Anwendungszwecke kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten infrage.

Es kommen beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer

$\alpha$ , $\beta$ -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan-  
 (meth-)acrylate sowie  $\alpha$ , $\beta$ -ethylenisch ungesättigte  
 Acylreste enthaltende Acrylcopolymere infrage, wie sie  
 in der EP-OS 12 339 beschrieben sind. Desgleichen eignen  
 5 sich auch Gemische dieser Prepolymeren. Weiterhin kommen  
 die in der EP-OS 33 896 beschriebenen polymerisierbaren  
 Prepolymere infrage, bei denen es sich um Thioetherad-  
 dukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem  
 mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Car-  
 10 boxylgruppengehalt von 0,2 bis 15 % und einem Gehalt von  
 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen  
 pro 100 g Prepolymer handelt. Weiterhin eignen sich  
 wäßrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth)-  
 Acrylsäurealkylester-Polymerisaten mit zwei ausge-  
 15 prägten, praktisch sich nicht überlappenden Maxima  
 in der Teilchengrößenverteilung, wie sie in der  
 EP-OS 41 125 beschrieben werden. Ferner werden in  
 Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere  
 aus Urethanacrylaten in der DE-OS 29 36 039 be-  
 20 schrieben.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren,  
 wäßrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel,  
 Emulgatoren, ferner Antioxidantien, Lichtstabilisatoren,  
 Farbstoffe, Pigmente, Reaktionsbeschleuniger, Füllstoffe  
 25 sowie andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe  
 enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlös-  
 liche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren  
 Gruppen, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon,  
 Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-  
 30 ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren ver-  
 wendet werden. Je nach Verwendungszweck können den  
 strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen in  
 der Lacktechnologie übliche Pigmente und/oder Füll-  
 stoffe, wie Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Ruß,

Zinkoxid, Eisenoxide oder organische Pigmente, außerdem Hilfstoffe, wie Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer zugesetzt werden.

- 5 Die Herstellung solcher strahlungshärtbarer wässriger Prepolymerdispersionen ist bekannt, insbesondere arbeitet man nach den in der Literatur bzw. den bereits genannten Druckschriften angegebenen Verfahren.

- 10 Die Hydroxyalkylphenone der allgemeinen Formel I können als Initiatoren bei der Strahlungshärtung von Beschichtungsmitteln für nichtmetallische und metallische Substrate, z.B. für Papier, Holz, Leder, Kunststoffe, Glas, Keramik sowie metallische Untergründe eingesetzt werden. Bevorzugt sind hierbei poröse Substrate, wie  
15 beispielsweise Papier, Holz, Leder. Ferner können die Verbindungen der Formel I eingesetzt werden als Initiatoren bei der Strahlungshärtung von solchen wässrigen Prepolymerdispersionen, die auf Faservliese zu deren Verstärkung aufgezogen werden.

- 20 Die Strahlungshärtung des wässrigen Systems erfolgt nach vollständiger Verdampfung des Wassers bzw. bei Spritzapplikation zusätzlich nach vollständigem Entweichen der eingeschlossenen Luft nach an sich bekannten Methoden. Die Entfernung des Wassers erfolgt  
25 im allgemeinen durch kurzes Vorheizen bei Temperaturen bis 100° oder durch kurzzeitige IR-Bestrahlung. Bei porösen Substraten sind meist nur sehr kurze Vorheizzeiten erforderlich, da die Hauptmenge des Wassers vom Untergrund aufgenommen wird; oft kann auf  
30 ein Vorheizen auch ganz verzichtet werden. Die anschließende Photopolymerisation erfolgt durch Be-

strahlen mit Licht oder UV-Strahlung des Wellenlängenbereichs von 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 300 bis 400 nm. Als Strahlenquellen können Sonnenlicht oder künstliche Strahler verwendet werden. Vorteilhaft sind z.B. Quecksilberdampf-Hochdruck-, -Mittel-  
5 druck- oder -Niederdrucklampen, Xenon- und Wolframlampen; Laser-Lichtquellen können ebenfalls eingesetzt werden.

10 In den folgenden Beispielen wird die erfindungsgemäße Verwendung von Hydroxyalkylphenonen der allgemeinen Formel I als Initiatoren bei der Strahlungshärtung wäßriger Prepolymerdispersionen näher beschrieben. Dabei sind Konzentrations- und Prozentangaben, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht bezogen.

15 Beispiel 1:

20 g eines Mattierungsmittels auf Basis Kieselsäure (Mattierungsmittel OK 412 der Firma Degussa, Frankfurt/M.) werden in 166 g einer 50 %igen wäßrigen Emulsion eines ungesättigten Acrylatharzes (Laromer®  
20 LR 8576 der Firma BASF AG, Ludwigshafen) dispergiert. Nach einer Standzeit von 18 Stunden werden weitere 166 g der 50 %igen wäßrigen Emulsion des ungesättigten Acrylatharzes und 35,2 g Wasser unter Rühren zugegeben. In jeweils 150 g dieser homogenen wäßrigen Dispersion  
25 werden jeweils 1,2 % des entsprechenden Initiators eingegrührt. Diese Dispersionen werden in braun eingefärbten Glasflaschen aufbewahrt. Nach einer Standzeit von 24 Stunden werden die mit dem jeweiligen Initiator versetzten wäßrigen Dispersionen mit einem Filmziehgerät  
30 in Schichtdicken von 250 µm auf Glasplatten aufgezogen. Die beschichteten Glasplatten werden 20 Minuten lang bei 100° getrocknet. Die anschließende Härtung dieser

5 wasserfreien Beschichtungen erfolgt mit einem Minicure-Gerät (der Fa. Primarc Ltd. (England)), bei dem die beschichteten Glasplatten auf einem Transportband mit variabler Geschwindigkeit unter einer Hg-Mitteldrucklampe (Strahlungsstärke 80 W/cm) im Abstand von 10 cm vorbeibewegt und dabei bestrahlt werden. Durch Änderung der Bandgeschwindigkeit wird die Strahlendosis variiert.

10 In der folgenden Tabelle 1 werden die maximalen Bandgeschwindigkeiten (in m/Min) angegeben, bei der die jeweilige Beschichtung noch derart ausgehärtet wird, daß deren Oberfläche trocken und klebfrei ist. Die Klebfreiheit wird mit Hilfe eines kleinen, fettfreien Wattebausches nach der in der DE-AS 27 13 797 angegebenen Methode bestimmt. Der gleiche Härtegrad eines mit  
15 UV-Strahlung gehärteten Systems wird - unter sonst gleichen Bedingungen - in umso kürzerer Bestrahlungszeit erhalten, je geeigneter der verwendete Initiator ist.

Tabelle 1

20	Verwendeter Photoinitiator	Bandgeschwindigkeit (m/min)
----	-------------------------------	--------------------------------

25	1-(4-Dodecylphenyl)- 2-hydroxy-2-methyl- propanon-(1)	250
----	---	-----

	1-Phenyl-2-hydroxy- 2-methyl-propanon-(1) (Vergleich)	50
--	---	----

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Verwendung des erfindungsgemäßen Initiators mit wesentlich höherer Bandgeschwindigkeit gearbeitet werden kann, d.h. daß in wesentlich kürzerer Zeit eine durchgehärtete Beschichtung mit klebfreier Oberfläche erhalten werden kann.

#### Beispiel 2

Zu 300 g einer 50 %igen wäßrigen Emulsion eines ungesättigten Acrylatharzes (Laromer<sup>®</sup> LR 8576 der Firma BASF AG, Ludwigshafen) werden unter Rühren 300 g Wasser zugegeben. Anschließend wird noch 30 Minuten nachgerührt. In jeweils 170 g dieser erhaltenen wäßrigen Dispersion werden jeweils 1,275 g des Initiators und jeweils 1,275 g einer 10 %igen, wäßrigen Lösung eines Netzmittels auf Basis eines fluorierten Alkylesters (Fluorad<sup>®</sup> FC 430 der Firma 3M-Deutschland GmbH, Neuss) eingerührt.

Die mit dem jeweiligen Initiator versetzten wäßrigen Dispersionen werden mit einem Filmziehgerät in Schichtdicken von 120 µm auf Glasplatten aufgebracht.

Die beschichteten Glasplatten werden 10 Minuten lang bei 100° getrocknet. Die anschließende Härtung dieser wasserfreien Beschichtungen erfolgt mit einem Minicure-Gerät (der Fa. Primarc Ltd. (England)), bei dem die beschichteten Glasplatten auf einem Transportband mit variabler Geschwindigkeit unter Hg-Mitteldrucklampen (Strahlungsstärke der Lampen zusammen 120 W/cm) im Abstand von 10 cm vorbeibewegt und dabei bestrahlt werden. Durch Änderung der Bandgeschwindigkeit wird die Strahlendosis variiert.

In der folgenden Tabelle 2 werden die maximalen Bandgeschwindigkeiten (in m/Min) angegeben, bei der die je-

weilige Beschichtung noch derart ausgehärtet wird, daß deren Oberfläche trocken und klebfrei ist. Die Klebfreiheit wird wie in Beispiel 1 angegeben bestimmt.

Tabelle 2

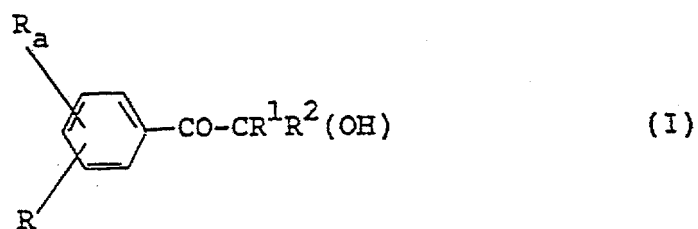
5	Verwendeter Photoinitiator	Bandgeschwindigkeit (m/min)
10	1-(4'-Methylphenyl)- 2-hydroxy-2-ethyl- hexanon-(1)	280
15	1-Phenyl-2-hydroxy- 2-methyl-propanon-(1) (Vergleich)	60
20	Auch diese Ergebnisse zeigen, daß bei Verwendung eines erfindungsgemäßen Initiators mit wesentlich höherer Bandgeschwindigkeit gearbeitet werden kann, d.h. daß in wesentlich kürzerer Zeit eine durchgehärtete Beschichtung mit klebfreier Oberfläche erhalten werden kann.	




Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
Darmstadt

Patentansprüche:

1. Verwendung von Hydroxyalkylphenonen der allgemeinen Formel I




worin

- 5      R      Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 18  
C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder  
HO-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-CO--Z-,

$R_a$  Wasserstoff, Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

$R^1$ - und  $R^2$  (a) jeweils Alkyl mit bis zu 14, zusammen 4 bis 16 C-Atomen oder gemeinsam Alkylen mit 4 bis 8 C-Atomen, falls R Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet,

(b) jeweils Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder gemeinsam Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen, falls R Alkyl mit 3 bis 18 C-Atomen oder  $HO-CR^3R^4-CO-$ -Z- bedeutet,

$R^3$  und  $R^4$  jeweils Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder gemeinsam Alkylen mit 2 bis 8 C-Atomen und

Z  $-CO-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-O-$  oder  $-S-$

bedeuten,

als Initiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Initiatoren vor der Photopolymerisation in wäßrige Prepolymerdispersionen eingearbeitet werden.

2. Verfahren zur Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Initiatoren nach Anspruch 1 in wäßrige Prepolymerdispersionen einarbeitet und nach Entfernung des Wassers die Polymerisation auslöst.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0085305  
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 0157

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 8)
D, Y	FR-A-2 391 183 (MERCK PATENT GmbH.) * Ansprüche 1, 4 *	1-2	C 08 F 2/50 G 03 C 1/68
Y	DE-A-2 808 459 (MERCK PATENT GmbH.) * Anspruch 1 *	1-2	
Y	US-A-2 367 661 (C.L. AGRE) * Anspruch 1; Seite 1, Spalte 2, Zeilen 7-21 *	1-2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 8)
			C 08 F G 03 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-05-1983	Prüfer CAUWENBERG C. L. M.
<p>EPA Form 1503. 03.82</p> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			